

Rec'd PCT/PTO 14 MAR 2005 #2

10/527752 PCT/JP03/11729

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月12日
Date of Application:

出願番号 特願2002-266620
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2002-266620]

出願人 帝人株式会社
Applicant(s):

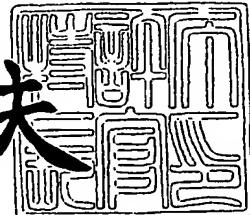
REC'D 30 OCT 2003
WIPO PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P36224
【提出日】 平成14年 9月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 9/00
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 佐々木 肇
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 松村 俊一
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 城戸 伸明
【特許出願人】
【識別番号】 000003001
【氏名又は名称】 帝人株式会社
【代理人】
【識別番号】 100077263
【弁理士】
【氏名又は名称】 前田 純博
【選任した代理人】
【識別番号】 100099678
【弁理士】
【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 連結多孔構造よりなり、表裏面の表面開孔率が何れも 20 ~ 70 % で、表裏面の平均孔径が何れも 0.1 ~ 3 μm であり、かつ空隙率が 50 ~ 90 % であることを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【請求項 2】 メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーとアミド系溶媒からなるポリマー溶液を、ラビング処理した支持フィルムにキャストし、該キャスト物をメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液に浸漬して凝固させ、次いで洗浄、熱処理することを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項 3】 ラビング処理時の圧力が 10 ~ 1000 g/cm² であることを特徴とする請求項 2 記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項 4】 支持フィルムがポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートからなる群から選択される少なくとも一種の樹脂からなることを特徴とする請求項 2 または 3 記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 に記載のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を芯剤とする電子パッケージ基板。

【請求項 6】 請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の方法で得られたメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を芯剤とする電子パッケージ基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は表面開孔率が大きく、物質透過性、含浸性、接着性、力学的強度に優れる耐熱性のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜およびその製造

方法に関する。また、本発明は各種精密フィルター類、かかる多孔膜を芯剤とする多層配線基板、電子パッケージ基板ならびにフレキシブルプリント基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、多孔膜としてはポリプロピレンを始めとしたポリオレフィン系のものが知られているが、これらは耐熱性に乏しく、例えば180℃を超える用途などでは膜および孔の熱収縮による寸法変化が大きいため、多孔膜としての機能が低下もしくはなくなるなどの問題が発生していた。

【0003】

それに代わる耐熱性に優れる膜として芳香族ポリアミド系のものが知られている（例えば、特許文献1、2参照）。また、本出願人らはメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを使用した耐熱性の多孔膜を提案している（特許文献3、4参照）。

【0004】

しかしながら、耐熱性に優れるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔膜は表面の開孔率を上げるために延伸処理を実施しているため、平均孔径も延伸処理に伴って大きくなり、用途によっては問題になる場合があった。

【0005】

一方、近年の急速な高密度情報技術の発達にともない、電子回路用積層基板に用いる誘電体には寸法安定性や加工性のほか、より一層の薄膜化や高密度化が求められるようになってきた。このような状況から、多孔膜を利用した新しいタイプの多層配線基板が提案されている（例えば、特許文献5、6参照）。

【0006】

【特許文献1】

特公昭59-14494号公報、1頁

【特許文献2】

特公昭59-36939号公報、1頁

【特許文献3】

特開2002-204912号公報、2頁

【特許文献4】

特開2002-209822号公報、2頁

【特許文献5】

特開2001-345537号公報、2頁

【特許文献6】

特開2002-111227号公報、2頁

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はサブミクロンから数ミクロンレベルの均一な孔径、表裏面の高表面開孔率かつ膜全面にわたる均一な空隙率を全て満足するメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を解決するため銳意研究し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、連結多孔構造よりなり、表裏面の表面開孔率が何れも20～70%で、表裏面の平均孔径が何れも0.1～3μmであり、かつ空隙率が50～90%であることを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜である。

【0009】

また本発明は、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーとアミド系溶媒からなるポリマー溶液を、ラビング処理した支持フィルムにキャストし、該キャスト物をメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液に浸漬して凝固させ、次いで洗浄、熱処理することを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法に係るものである。

【0010】

さらに本発明は、上記のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を芯剤とする電子パッケージ基板、また上記の方法で得られたメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を芯剤とする電子パッケージ基板である。

【0011】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0012】**【発明の実施の形態】**

本発明においてメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーとはメタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの重縮合によって得られるポリマー、およびメタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの総量に対しモル基準で、アミン成分またはカルボン酸成分としての共重合率がそれぞれ40モル%以下の割合で、パラ芳香族ジアミン、パラ芳香族ジクロライド、脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジアミン、脂環族ジカルボン酸を使用し重縮合して得られるポリマーである。

【0013】

具体的にはメタ芳香族ジアミンとしては1, 3-フェニレンジアミン、1, 6-ナフタレンジアミン、1, 7-ナフタレンジアミン、2, 7-ナフタレンジアミン、3, 4'-ビフェニルジアミン等、またメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとしてはイソフタル酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、3, 4-ビフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸ジハライドが挙げられる。これらのうちでメタ芳香族ジアミンとしては1, 3-フェニレンジアミンが、またメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとしてはイソフタル酸ジハライドを用いることが得られる多孔膜の物性の面およびコストの点で好ましい。

【0014】

また共重合モノマーについては、具体的にはパラ芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2-メチルパラフェニレンジアミン、2-クロロパラフェニレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等を、パラ芳香族ジカルボン酸ジクロライドとしてテレフタル酸クロライド、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸クロライド等のジカルボン酸ジハライド、脂肪族ジアミンとしてヘキサンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、エチレンジアミン、およびヘキサメチレンジアミン等、また脂肪族ジカ

ルボン酸としてエチレンジカルボン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸等のジカルボン酸ジハライドを挙げることができる。これらのジアミン、ジカルボン酸ハライドはそれぞれ1種類だけ使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0015】

本発明においてポリマー溶液（以下ドープという）中のポリマー濃度としては好ましくは3～30重量%、より好ましくは5～20重量%である。

【0016】

ドープ形成に使用できるアミド系溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、本発明の目的に反しない限り、本発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するものであってアミド基を含有するものであればどのようなものでも良い。

【0017】

本発明におけるドープをキャストする支持フィルムとしては、例えばポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等が挙げられる。これらのフィルムにシリコン等の離形処理やコロナ放電処理等が施されているものがより好ましい。

【0018】

また、本発明における支持フィルムは、その表面をラビング処理することが本発明の目的を達成するためには必要である。ラビング処理とは布等を一方向に擦る処理のことであり、ラビング処理を行うことによって、支持フィルム面に接する多孔膜表面の開孔率を制御することが可能になる。

【0019】

ラビング処理の条件としては、ラビング圧力およびラビング回数を適宜選択することができる。好ましいラビング圧力の範囲としては、10～1000g/cm²であり、さらに好ましくは100～800g/cm²である。ラビング圧力が10g/cm²よりも低いと、ラビングの効果が十分でないことがある。ラビング圧力が1000g/cm²よりも高くなると、支持体へのダメージが大きくなることがあり、さらにラビング布自体の消耗も早くなることがある。またラビングの回数は特に制限はなく、所望の開孔率を得るために適宜決定すればよい。

【0020】

キャストする時のドープの温度については特に制限がないが、その粘度が1～2,000 Poiseの間に選択するのが好ましく、望ましくは5～500 Poiseの間になるよう選択する。またキャスト物の形状をシート状に保つため、支持フィルムおよび支持フィルム周りの雰囲気温度範囲を選択し、また、支持フィルム周りの雰囲気を送風等によって調節することも本発明を実施する場合に有効であるが、これらの条件は所望の膜特性を得るために、試行錯誤によって決めることができる。

【0021】

凝固浴に使用するアミド系溶媒としては具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

【0022】

また凝固液としてはポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性でありポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系溶媒と相溶性を有する物質としては、水、低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用することが可能であるが、水を用いることが得られる膜特性、経済性の点からより好ましい。また、これらの混合物を使用することもできる。

【0023】

凝固液中のアミド系溶媒の濃度は凝固液全体に対し50重量%以上70重量%以下であり、より好ましくは55重量%～65重量%である。凝固液の温度は-20℃以上80℃以下であり、より好ましくは0℃以上60℃以下である。

【0024】

アミド系溶媒の濃度が50重量%未満で温度が-20℃未満の場合、作成されたポリアミド多孔膜の表面にある孔の数が減ると共に、その孔径が小さくなり、開孔率の低いポリアミド多孔膜となる傾向が生じことがある。また濃度が70%を超え、温度が80℃を越える場合、孔径が大きくなる傾向が生じ、本発明の多孔膜が得られない場合がある。また、温度と濃度とのいずれか一方が上記範囲

を超えている場合には、両者が上記範囲を超えている場合ほどではないにしても用途によっては欠点となりうることがある。

【0025】

凝固された多孔膜である該キャスト物は次に水洗工程に移され、そこで水によって洗浄される。この時の温度は多孔形状に影響をほとんど与えないため特に限定されるものではない。またこの工程は省略することも可能である。

【0026】

乾燥は任意の程度に行えばよく、通常は水切りと呼ばれる程度のニップロール処理による乾燥から熱風乾燥機等による本格的乾燥までを含む。

【0027】

また本発明の多孔膜に、より高温までの耐熱性を付与するために、凝固処理後得られたポリアミド多孔膜をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対し非相溶性物質を含有するアミド系溶媒からなる浴中に浸漬処理することによって結晶化を促進しても良い。浸漬処理浴に有用なアミド系溶剤としては具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。またポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性でありポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物質と相溶性を有する物質としては、水、低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、水を用いることが得られる膜特性、経済性の点からより好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0028】

浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度は50～80重量%であるのが好ましく、より好ましくは60～70重量%である。また温度は50～98℃であるのが好ましく、より好ましくは60～90℃である。浸漬処理浴中のアミド系溶剤の濃度が80重量%を超えるとポリアミド多孔膜の溶解が起こって多孔構造が破壊されることがあり、50重量%未満では結晶化が十分に進行しないことがある。また浸漬処理浴の温度が50℃未満であるとポリアミド多孔膜の結晶化が進行しないか、あるいは進行しにくくなることがあり、98℃を超えるとポリアミド多孔

膜の溶解が起こり多孔構造が破壊されることがある。浸漬処理後ポリアミド多孔膜は水中に導入されて洗浄され、次いで乾燥されるのが良い。その水洗及び乾燥は凝固処理後の水洗及び乾燥に関して前述したように特に制限はない。

【0029】

本発明の多孔膜に、熱に対する寸法安定性を付与するために、熱処理を実施しても良い。非晶性多孔膜に対する熱処理の条件としては、200℃～300℃の温度で実施するのが好ましい。200℃未満の熱処理の場合、寸法安定性を向上させる効果が少ないため好ましくなく、300℃を超えるとポリマーのガラス転移点を超えるため、多孔構造が破壊されることがあり好ましくない。より好ましい温度範囲としては、240℃～280℃である。また、結晶性多孔膜に対する熱処理の条件としては、200℃～380℃の温度で実施するのが好ましい。200℃未満の熱処理の場合、寸法安定性を向上させる効果が少ない場合があり、380℃を超えるとポリマーの分解が起こることがある。より好ましい温度範囲としては、240℃～340℃である。熱処理を実施する時間は得られる膜特性や生産性を勘案して適宜決めればよく、特に制限はない。

【0030】

上記の方法で製造されるメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は、連結多孔構造よりなり、表裏面の表面開孔率が何れも20～70%で、表裏面の平均孔径が何れも0.1～3μmであり、かつ空隙率が50～90%である。

【0031】

このような多孔膜は力学的強度および耐熱性に優れ、良好な物質透過性を有するため、各種精密フィルター類に使用できるだけでなく、各種液状物の含浸も容易に行えるため、例えば、エポキシ樹脂などの硬化性樹脂を含浸してプリプレグとして良好に用いることができ、さらに多層配線基板、電子パッケージ基板等の芯剤としても好適に用いることができる。

【0032】

【実施例】

以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、フィルムの測定方法は以下の通りである。

(1) 表面開孔率

分解能4～7 nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦150×横200 mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル／30000 mm²の解像度で、直径0.01 μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、その総和を開孔部分のピクセル数とする。

$$\text{表面開孔率} = \text{各孔の総和ピクセル} / 10\text{万ピクセル} * 100\text{ (%)}$$

【0033】

(2) 平均孔径

分解能4～7 nmの走査電子顕微鏡で観察した倍率2000倍の表面写真を縦150×横200 mmで現像し、スキャナーを使用して10万ピクセル／30000 mm²の解像度で、直径0.01 μm以上の各孔についてピクセル数を算出し、細孔側から各孔のピクセル数を累積し、表面開孔率の1/2に達成した時のピクセル数を有する孔の径を平均開孔径とする。

【0034】

(3) 空隙率

乾燥後の多孔膜をA (mm) × B (mm) の大きさにカットし、厚みC (mm)、重量D (g) を測定する (A, B, C, Dは適宜選択する)。以上より見かけ密度Eを以下の式で求める。続いて使用したポリマーの真密度Fを求め、以下の式から多孔度を算出する。

$$\text{見かけ密度} E = D / (A * B * C) * 1000 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\text{空隙率} = (F - E) / E * 100\text{ (%)}$$

【0035】

(4) 透気度

JIS P8117に準拠し、0.879 g/mm²の圧力で100ccの空気が透過する時間を求めた。

【0036】

(5) 引張り試験

JIS K7110に準拠し、23℃、50%RHの雰囲気下で引張り速度10 mm/分で試験を行い、引張り強度、破断伸度、ヤング率を測定した。

【0037】

(6) 热収縮率

J I S K 7 1 3 3 に準拠し、260℃、10分間の処理での热収縮率を求めた。

【0038】

[実施例1]

ポリメタフェニレンイソフタルアミド（帝人（株）製C o n e x）（I V（H₂S O₄）=1.8）をN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が10重量%となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルム（140 g/cm²の接圧で30回ラビング処理を実施）に厚み140 μmとなるように流延し、次いでN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる15℃の凝固浴に5分間投入した。この後ポリプロピレンフィルムから凝固膜を剥離し、50℃の水浴中に30分間浸漬した後、120℃で30分間処理し、次いで270℃の温度で30分間処理することによってポリメタフェニレンイソフタルアミドの多孔膜を得た。

【0039】

得られた多孔膜の膜厚は50 μmで、空隙率は76%、表面の開孔率が30%、裏面の開孔率が37%、表面の平均孔径が1.4 μm、裏面の平均孔径が0.8 μmであった。透気度は130秒/100ccであり、良好な気体透過性を示し、また、引張り強度は22MPa、破断伸度は62%、ヤング率は750MPaと良好な力学的強度を示した。さらに熱収縮率は0.8%であり、極めて寸法安定性に優れる多孔膜であった。

【0040】

このようにして得られた本発明の多孔膜は、液体の透過性、含浸性にも優れ、エポキシ樹脂を含浸させたものはプリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

【0041】

[実施例2]

ポリメタフェニレンイソフタルアミド（帝人（株）製C o n e x）（I V（H

SO_4) = 1. 8) を N-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、ポリメタフェニレンイソフタルアミドの濃度が 8 重量% となるように調整した。このドープをポリプロピレンフィルム (140 g/cm² の接圧で 30 回ラビング処理を実施) に厚み 60 μm となるように流延し、次いで N-メチル-2-ピロリドン 5.5 重量% と水 4.5 重量% とからなる 15 °C の凝固浴に 5 分間投入した。この後ポリプロピレンフィルムから凝固膜を剥離し、50 °C の水浴中に 30 分間浸漬した後、120 °C で 30 分間処理し、次いで 270 °C の温度で 30 分間処理することによってポリメタフェニレンイソフタルアミドの多孔膜を得た。

【0042】

得られた多孔膜の膜厚は 15 μm で、空隙率は 63 %、表面の開孔率が 63 %、裏面の開孔率が 40 %、表面の平均孔径が 1.0 μm 、裏面の平均孔径が 0.5 μm であった。透気度は 15 秒 / 100 cc であり、良好な気体透過性を示し、また、引張り強度は 32 MPa、破断伸度は 55 %、ヤング率は 1300 MPa と良好な力学的強度を示した。さらに熱収縮率は 0.8 % であり、極めて寸法安定性に優れる多孔膜であった。

【0043】

このようにして得られた本発明の多孔膜は、液体の透過性、含浸性にも優れ、エポキシ樹脂を含浸させたものはプリプレグとして良好な銅箔との接着性を有するものであった。

【0044】

【発明の効果】

本発明のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜はサブミクロンから数ミクロンレベルの均一な孔径、表裏面の高表面開孔率かつ膜全面にわたる均一な空隙率を有するため、各種精密フィルター類に使用できるだけでなく、プリプレグの基材、多層配線基板、電子パッケージ基板等の芯剤として好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は表面開孔率が大きく、物質透過性、含浸性、接着性、力学的強度に優れる耐熱性のメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 連結多孔構造よりなり、表裏面の表面開孔率が何れも20～70%で、表裏面の平均孔径が何れも0.1～3μmであり、かつ空隙率が50～90%であることを特徴とするメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。ポリマー溶液を、ラビング処理した支持フィルムにキャストする。

【選択図】 なし

特願 2002-266620

出願人履歴情報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏名 帝人株式会社